



REC'D 17 JAN 2005

WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 57 116.7

**Anmeldetag:** 6. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:** Solvay Barium Strontium GmbH, 30173 Hannover/DE

**Bezeichnung:** Desagglomeriertes Bariumsulfat

**IPC:** C 01 F 11/46

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. Oktober 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Remus

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

## Zusammenfassung

Die Erfindung offenbart desagglomeriertes Bariumsulfat einer mittleren Primärpartikelgröße von kleiner als  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ , das mit einem Dispergiermittel gecoatet ist. Das Dispergiermittel weist bevorzugt reaktive Gruppen auf, die mit der Oberfläche des Bariumsulfats in Wechselwirkung treten können; besonders bevorzugt sind Dispergiermittel, die dem Bariumsulfat eine hydrophile Oberfläche verleihen können und reaktive Gruppen zur An- oder Einkoppelung in Polymere aufweisen.

Offenbart wird auch eine Kunststoffvormischung mit dem desagglomerierten, gecoateten Bariumsulfat.

## Patentansprüche

1. Desagglomeriertes, ein Dispergiermittel enthaltendes Bariumsulfat umfassend Kristallisationsinhibitor enthaltende Primärpartikel einer mittleren Primärpartikelgröße  $<0,5\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $<0,1\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $<80\text{ nm}$ , besonders bevorzugt  $<50\text{ nm}$ , insbesondere bevorzugt  $<20\text{ nm}$ , ganz besonders bevorzugt  $<10\text{ nm}$ .

2. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 90 % der Bariumsulfat-Sekundärpartikel kleiner als  $2\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt  $<250\text{ nm}$ , besonders bevorzugt  $<200\text{ nm}$ , ganz besonders bevorzugt  $<130\text{ nm}$ , noch mehr bevorzugt  $<100\text{ nm}$ , insbesondere bevorzugt  $<50\text{ nm}$  sind.

3. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kristallisationsinhibitor ausgewählt ist aus Verbindungen, die mindestens eine anionische Gruppe aufweisen.

4. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kristallisationsinhibitor als anionische Gruppe mindestens eine Sulfat-, mindestens eine Sulfonat-, mindestens zwei Phosphat-, mindestens zwei Phosphonat- oder mindestens zwei Carboxylatgruppen aufweist.

5. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kristallisationsinhibitor einer Verbindung der Formel (I) oder einem Salz davon entspricht mit einer Kohlenstoffkette R und n Substituenten  $[A(O)OH]$ , worin R ein organischer Rest ist, der hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweist, und wobei R eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, ggf. verzweigte und/oder cyclische Kohlenstoffkette ist, die ggf. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest R gebunden sind und wobei

A C, P (OH), OP(OH), S(O) oder OS(O) bedeutet,

und n 1 bis 10.000, vorzugsweise 1 bis 5 ist.

6. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kristallisationsinhibitor eine Carbonsäure mit mindestens zwei Carboxylatgruppen und mindestens einer Hydroxygruppe, ein Alkylsulfat, ein Alkylbenzolsulfonat, eine Polyacrylsäure oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Diphosphonsäure ist.

7. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel anionische Gruppen aufweist, die in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können, vorzugsweise Carboxylat-, Phosphat-, Phosphonat-, Bisphosphonat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen.

8. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel den Bariumsulfatpartikeln eine elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die Agglomeration hemmende bzw. Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleiht.

9. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel Carboxylat-, Phosphat-, Phosphonat-, Bisphosphonat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen aufweist, die mit der Bariumsulfat-Oberfläche in Wechselwirkung treten können, und einen oder mehr organische Reste  $R^1$  aufweisen, die hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweisen.

10. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, ggf. verzweigte und/oder cyclische Kohlenstoffkette ist, die ggf. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest  $R^1$  gebunden sind und die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch hydrophile oder hydrophobe Reste substituiert ist.

11. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein Phosphorsäurediester ist, der als Teilstrukturen eine Polyethergruppe und eine C6-C10-Alkenylgruppe aufweist.

12. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel Gruppen zur An- oder Einkoppelung in Polymere aufweist.

13. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das sterisch die Reagglomerisation verhindernde Dispergiermittel ein Polymer ist, das durch polare Gruppen, z. B. Hydroxygruppen oder Aminogruppen, substituiert ist und dadurch die Bariumsulfatpartikel äußerlich hydrophiliert sind.

14. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel durch Hydroxygruppen oder Aminogruppen substituierte Polyethergruppen aufweist.

15. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxygruppen und Aminogruppen als reaktive Gruppen zur An- oder Einkopplung in Polyepoxidharze fungieren.

16. Desagglomeriertes, weiter desagglomerierbares Bariumsulfat nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein Polyetherpolycarboxylat ist, welches terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxylgruppen substituiert ist.

17. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das kristallisationsinhibierende Mittel und das Dispergiermittel in einer Menge von jeweils bis zu 2 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil Bariumsulfat, vorzugsweise von bis zu 1 Gewichtsteil pro Gewichtsteil Bariumsulfat, insbesondere in einer Menge von jeweils 1 bis 50 Gew.-% im desagglomerierten Bariumsulfat enthalten ist.

18. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es erhältlich ist

- a) durch Naßmahlen eines unter Verwendung eines Kristallisationsinhibitors gefällten Bariumsulfats, wobei das Naßmahlen in Anwesenheit des Dispergiermittels erfolgt ist, mit der Maßgabe, dass kristallisationsinhibierendes Mittel und Dispergiermittel auch gleich sein können, oder
- b) durch Fällern von Bariumsulfat in Anwesenheit eines Kristallisationsinhibitors und eines, elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die Agglomeration hemmenden bzw. die Reagglomeration verhindernden Dispergiermittels.

19. Desagglomeriertes Bariumsulfat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer Suspension in Wasser, in einer organischen Flüssigkeit, einem Gemisch von Wasser und organischer Flüssigkeit oder als Suspension in einer Kunststoffvormischung vorliegt, wobei gewünschtenfalls stabilisierende Additive enthalten sein können, vorzugsweise Säuren, insbesondere Carbonsäuren, ganz besonders Essigsäure..

20. Desagglomeriertes Bariumsulfat in Form einer Suspension nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es in der Suspension in einer Menge von 0,1 bis zu 70 Gew.-% enthalten ist.

21. Trockenes, zu desagglomeriertem Bariumsulfat redispergierbares Pulver, erhältlich durch Trocknen von desagglomeriertem Bariumsulfat nach einem der Ansprüche 1 bis 20.

22. Verfahren zur Herstellung von desagglomeriertem Bariumsulfat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) gefälltes Bariumsulfat mit einer Primärpartikelgröße von  $<0,5 \mu\text{m}$  in Anwesenheit eines Dispergiermittels und Wasser oder einer organischen Flüssigkeit oder einem Gemisch davon desagglomeriert und gegebenenfalls trocknet, wobei man von Bariumsulfat ausgeht, das in Anwesenheit eines Kristallisationsinhibitors gefällt worden ist, oder

- b) Bariumsulfat mit einer Primärpartikelgröße von  $<0,5 \mu\text{m}$  in Anwesenheit eines Kristallisationsinhibitors und eines Dispergiermittels fällt, welches die Agglomeration hemmt bzw. die Reagglomeration verhindert, und gegebenenfalls trocknet.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man Bariumsulfat einer Primärpartikelgröße  $<0,5 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $<100 \text{ nm}$ , besonders bevorzugt  $<80 \text{ nm}$ , insbesondere bevorzugt  $<50 \text{ nm}$ , ganz besonderes bevorzugt  $<20 \text{ nm}$ , noch mehr bevorzugt  $<10 \text{ nm}$  fällt oder verwendet und das Bariumsulfat gegebenenfalls solange desagglomeriert, bis 90 % der Sekundärpartikel bevorzugt  $<1 \mu\text{m}$ , insbesondere  $<250 \text{ nm}$ , besonders bevorzugt  $<200 \text{ nm}$ , insbesondere bevorzugt  $<130 \text{ nm}$ , ganz besonders insbesondere bevorzugt  $<100 \text{ nm}$ , noch bevorzugter  $<50 \text{ nm}$  sind.

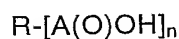
24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß man das desagglomerierte Bariumsulfat trocknet und/oder, gegebenenfalls unter Zusatz oder Entfernung von Wasser, einer organischen Flüssigkeit oder einem Gemisch der beiden zu einer Suspension verarbeitet, die Wasser oder eine gegebenenfalls Wasser enthaltende organische Flüssigkeit aufweist.

25. Kunststoffvormischung, bevorzugt für Harzsysteme, enthaltend desagglomeriertes Bariumsulfat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.

26. Verwendung von desagglomeriertem Bariumsulfat nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Herstellung von Kunststoffen.

27. Härtbare Massen, enthaltend mindestens einen härtbaren Bestandteil (A), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren Verbindungen, und desagglomeriertes Bariumsulfat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.

28. Als Zwischenprodukt, Bariumsulfat einer mittleren Primärpartikelgröße  $<50 \text{ nm}$  mit eingefälltem Kristallisationsinhibitor, wobei der Kristallisationsinhibitor mindestens eine Sulfat-, mindestens eine Sulfonat-, mindestens zwei Phosphat-, mindestens zwei Phosphonat- oder mindestens zwei Carboxylatgruppen aufweist und einer Verbindung der Formel (I) oder einem Salz davon entspricht



(I),

worin

R ein organischer Rest ist, der hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweist, und wobei R bevorzugt für eine C1-C20-Alkylgruppe oder für eine C1-C2-Alkylgruppe steht, die durch Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel substituiert ist oder durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest R gebunden sind und

wobei

A C, P (OH), OP(OH), S(O) oder OS(O) bedeutet,

und n 1 bis 10.000, vorzugsweise 1 bis 5 ist.

29. Bariumsulfat nach Anspruch 28, gekennzeichnet durch eine Partikelgröße von <30 nm, insbesondere <20 nm, ganz besonders bevorzugt <10 nm.

30. Bariumsulfat nach Anspruch 28, gekennzeichnet durch eine BET-Oberfläche von mindestens 30 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise mindestens 40 m<sup>2</sup>/g, insbesondere mindestens 45 m<sup>2</sup>/g, ganz besonders mindestens 50 m<sup>2</sup>/g.

31. Bariumsulfat nach Anspruch 28 bis 30, gekennzeichnet dadurch, daß Zitronensäure als Kristallisationsinhibitor eingefällt ist.



Solvay Barium Strontium GmbH  
30173 Hannover  
HR B Nr. 52077

Desagglomeriertes Bariumsulfat  
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft desagglomeriertes Bariumsulfat, seine Herstellung, eine Kunststoffvormischung, die das Bariumsulfat enthält, die Verwendung des desagglomerierten Bariumsulfats in Kunststoffen, damit hergestellte Kunststoffe sowie ein Zwischenprodukt.

Es ist bereits bekannt, Bariumsulfat als Füllstoff für Kunststoffe einzusetzen. Die internationale Patentanmeldung WO 00/14165 offenbart die Herstellung von Bariumsulfat, welches in einem Trägermaterial feinverteilt eingebettet ist. Die Korngröße beträgt 0,01 bis 10  $\mu\text{m}$ ; sie weisen gute Eigenschaften bei der Mattierung auf. Die Herstellung erfolgt durch nasses Feinmahlen in Anwesenheit des Trägermaterials.

Die internationale Patentanmeldung WO 02/30994 offenbart die Zugabe eines solchen anorganischen Bariumsulfats zu Polymerrohstoffen vor der Polymerbildung. Die bevorzugte mittlere Korngröße  $D_{50}$  des anorganischen Feststoffes, der in die organische Substanz eingebettet ist, beträgt 0,25 bis 0,45  $\mu\text{m}$ . Verwendet werden die Additivzusammensetzungen in Polyester und Polyamid.

Die internationale Patentanmeldung WO 00/57932 offenbart Materialien für die chirurgische Anwendung, die sogenannte "Nanokomposite" enthalten. Die Füllstoffpartikel können mit organischen Verbindungen behandelt werden, um ihre Dispersionsfähigkeit zu verbessern, ihre Neigung zur Agglomeration oder Aggregation zu reduzieren und um die Gleichförmigkeit der Dispersion zu verbessern. Hierzu werden beispielsweise organische Verbindungen wie das Monomer des herzustellenden chirurgischen Materials, Zitate oder andere Verbindungen eingesetzt. Brauchbar sind auch Kopplungsmittel wie Organosilane oder polymere Materialien wie Surfactants, beispielsweise Natrium-Dodecylsulfat, aber auch amphiphile Moleküle, d. h. Moleküle, die einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil aufweisen. Genannt werden Nonylphenoethoxylate; Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat; Hexadecyltrimethylammoniumbromid sowie

Phospholipide. In den Beispielen wird entweder ungecoatetes Bariumsulfat eingesetzt oder Partikel, die nach der Fällung mit Natriumzitrat gecoatet wurden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es unter anderem, ein feinteiliges, desagglomeriertes Bariumsulfat anzugeben, das auch nach Trocknung redispersierbar ist, insbesondere eines, welches sich gut in Kunststoffe einarbeiten läßt. Besondere Aufgabe war, ein desagglomeriertes Bariumsulfat zur Verfügung zu stellen, welches, insbesondere bei der Einarbeitung in Kunststoff, nicht reagglomeriert. Diese und weitere Aufgaben werden durch die vorliegende Erfindung gelöst.

Das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat einer mittleren (Primär-)Partikelgröße  $<0,5 \mu\text{m}$  enthält einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel. Bevorzugt ist desagglomeriertes Bariumsulfat, welches eine mittlere (Primär-)Partikelgröße von  $<0,1 \mu\text{m}$ , insbesondere  $<0,08 \mu\text{m}$  ( $= 80 \text{ nm}$ ), ganz besonders bevorzugt  $<0,05 \mu\text{m}$  ( $= 50 \text{ nm}$ ), noch mehr bevorzugt  $<0,03 \mu\text{m}$  ( $= 30 \text{ nm}$ ) aufweist. Hervorragend sind Partikelgrößen  $<20 \mu\text{m}$ , ganz besonders solche mit einer mittleren Primärpartikelgröße von  $<10 \text{ nm}$ . Untergrenze für die Primärpartikelgröße ist beispielsweise  $5 \text{ nm}$ , sie kann aber noch darunter liegen. Es handelt sich um mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD bzw. Laserbeugungsmethoden. Ein bevorzugtes Bariumsulfat ist erhältlich durch Fällen von Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels, wobei während der Fällung ein Dispergiermittel anwesend ist und/oder das Bariumsulfat nach der Fällung in Anwesenheit eines Dispergiermittels desagglomeriert wird.

Die Menge an kristallisationsinhibierendem Mittel und Dispergiermittel im desagglomerierten Bariumsulfat ist flexibel. Pro Gewichtsteil Bariumsulfat können jeweils bis zu 2 Gewichtsteile, vorzugsweise bis zu 1 Gewichtsteil kristallisationsinhibierendes Mittel und Dispergiermittel enthalten sein. Kristallisationsinhibierendes und Dispergiermittel sind bevorzugt in einer Menge von jeweils 1 bis 50 Gew.-% im desagglomerierten Bariumsulfat enthalten. Das Bariumsulfat ist bevorzugt in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-% enthalten.

Es ist bekannt, daß Bariumsulfat bei herkömmlicher Herstellung Agglomerate ("Sekundärpartikel") aus Primärpartikeln bildet. Der Begriff "desagglomeriert" bedeutet in diesem Zusammenhang nicht, daß die Sekundärpartikel vollständig zu isoliert vorliegenden Primärpartikeln zerkleinert sind. Er bedeutet, daß die Bariumsulfat-Sekundärteilchen nicht derart agglomeriert vorliegen, wie sie bei Fällungen üblicherweise anfallen, sondern in Form kleinerer Agglomerate. Bevorzugt weist das erfindungsgemäße desagglomerierte

Bariumsulfat Agglomerate (Sekundärteilchen) auf, von denen mindestens 90 % eine Partikelgröße von kleiner als 2  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner als 1  $\mu\text{m}$  aufweisen. Besonders bevorzugt sind mindestens 90 % der Sekundärteilchen kleiner 250 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 200 nm. Noch mehr bevorzugt sind mindestens 90 % der Sekundärteilchen kleiner als 130 nm, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz insbesondere bevorzugt kleiner als 80 nm; noch bevorzugter weisen 90 % der Sekundärpartikel eine Größe von <50 nm, ja selbst <30 nm auf. Dabei liegt das Bariumsulfat teilweise oder sogar weitgehend vollständig in Form nicht agglomerierter Primärpartikel vor. Es handelt sich um mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD bzw. Laserbeugungsmethoden.

Bevorzugte Kristallisationsinhibitoren weisen mindestens eine anionische Gruppe auf. Bevorzugt enthält der Kristallisationsinhibitor als anionische Gruppe mindestens eine Sulfat-, mindestens eine Sulfonat-, mindestens zwei Phosphat-, mindestens zwei Phosphonat- oder mindestens zwei Carboxylatgruppen auf.

Als Kristallisationsinhibitor können beispielsweise für diesen Zweck bekanntermaßen verwendete Substanzen enthalten sein, beispielsweise kürzerkettige oder auch längerkettige Polyacrylate, üblicherweise in Form des Natriumsalzes; Polyether wie Polyglykolether; Ethersulfonate wie Laurylethersulfonat in Form des Natriumsalzes; Ester der Phthalsäure und ihrer Derivate; Ester des Polyglycerins; Amine wie Triethanolamin; und Ester von Fettsäuren wie Stearinsäureester, wie sie in der WO 01/92157 genannt werden.

Als Kristallisationsinhibitor kann auch eine Verbindung oder ein Salz der Formel (I) eingesetzt werden mit einer Kohlenstoffkette R und n Substituenten  $[A(O)OH]$

worin

R ein organischer Rest ist, der hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweist und wobei R eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, ggf. verzweigte und/oder cyclische Kohlenstoffkette ist, die ggf. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest R gebunden sind und

wobei

A C, P (OH), OP(OH), S(O) oder OS(O) bedeutet,

und n 1 bis 10000 ist.

Wenn es sich um monomere oder oligomere Verbindungen handelt, ist n vorzugsweise 1 bis 5.

Ein entsprechendes Bariumsulfat mit einer mittleren Primärpartikelgröße  $<50$  nm, vorzugsweise  $<30$  nm, insbesondere  $<20$  nm, ganz besonders  $<10$  nm, ist ebenfalls neu und als Zwischenprodukt Gegenstand der Erfindung. Das Zwischenprodukt weist bevorzugt eine BET-Oberfläche von mindestens  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere mindestens  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt von mindestens  $45 \text{ m}^2/\text{g}$  und ganz besonders bevorzugt von mindestens  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

Zu brauchbaren Kristallisationsinhibitoren dieser Art gehören hydroxysubstituierte Carbonsäureverbindungen. Beispielsweise sind hydroxysubstituierte Mono- und Dicarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen in der Kette (gerechnet ohne die Kohlenstoffatome der COO-Gruppen) gut brauchbar, wie beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure (2-Hydroxy-1,4-dibutansäure), Dihydroxybernsteinsäure und 2-Hydroxyölsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Zitronensäure und Polyacrylat als Kristallisationsinhibitor.

Sehr gut brauchbar sind auch Phosphonsäureverbindungen mit einem Alkyl-(bzw. Alkyl-)Rest mit einer Kettenlänge von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Dabei sind Verbindungen brauchbar, die eine, zwei oder mehr Phosphonsäurereste aufweisen. Sie können zusätzlich durch Hydroxygruppen substituiert sein. Gut brauchbar sind beispielsweise 1-Hydroxyethylendiphosphonsäure, 1,1-Diphosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,2,4-tricarbonsäure. Diese Beispiele zeigen, daß auch solche Verbindungen brauchbar sind, die sowohl Phosphonsäurereste als auch Carbonsäurereste aufweisen.

Sehr gut brauchbar sind auch Verbindungen, die durch 1 bis 5 oder gar mehr Stickstoffatome sowie 1 oder mehrere, z. B. bis zu 5 Carbonsäure- oder Phosphonsäurereste enthalten und gegebenenfalls zusätzlich durch Hydroxygruppen substituiert sind. Hierzu gehören z. B. Verbindungen mit einer Ethylendiamin- oder Diethylentriamin-Grundstruktur und Carbonsäure- oder Phosphonsäuresubstituenten. Gut brauchbare Verbindungen sind beispielsweise Diethylentriamin-Pentakis-(Methanphosphonsäure), Imi-

nodibernsteinsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N,N-triessigsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch Polyaminosäuren, beispielsweise Polyasparaginsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch schwefelsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen (gerechnet ohne die C-Atome der COO-Gruppe) und 1 oder mehr Carbonsäureresten, z. B. Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester (dioctylsulfosuccinat).

Es können natürlich auch Gemische der Additive, beispielsweise auch mit weiteren Additiven wie phosphoriger Säure, eingesetzt werden.

Die Herstellung des vorstehend beschriebenen Bariumsulfat-Zwischenprodukts mit den Kristallisationsinhibitoren der Formel (I) wird vorteilhaft so durchgeführt, daß man das Bariumsulfat in Anwesenheit des vorgesehenen Kristallisationsinhibitors fällt. Es kann vorteilhaft sein, wenn mindestens ein Teil des Inhibitors deprotoniert ist, beispielsweise indem der Inhibitor mindestens teilweise oder vollständig als Alkalimetallsalz, beispielsweise als Natriumsalz oder als Ammoniumsalz eingesetzt wird. Natürlich kann man auch die Säure einsetzen und eine entsprechende Menge der Base oder als Lauge zufügen.

Das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat enthält neben dem Kristallisationsinhibitor auch ein dispergierend wirkendes Mittel. Dieses Mittel bewirkt, daß sich keine unerwünscht großen Agglomerate bilden, wenn es bereits bei der Fällung zugesetzt wird. Wie später noch beschrieben wird, kann es auch in einer anschließenden Desagglomerationsstufe zugesetzt werden; es verhindert eine Reagglomeration und bewirkt, daß Agglomerate leicht wieder redispergiert werden.

Bevorzugt weist das Dispergiermittel eine oder mehr anionische Gruppen auf, die in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können. Bevorzugte Gruppen sind die Carboxylat-Gruppe, die Phosphatgruppe, die Phosphonatgruppe, die Bisphosphonatgruppe, die Sulfatgruppe und die Sulfonatgruppe.

Als Dispergiermittel sind einige der oben genannten Mittel verwendbar, die neben einer kristallisationsinhibierenden Wirkung auch eine dispergierende Wirkung aufweisen. Bei Verwendung solcher Mittel können Kristallisationsinhibitor und Dispergiermit-

tel identisch sein. Geeignete Mittel können durch Handversuche ermittelt werden. Solche Mittel mit kristallisationsinhibierender und dispergierender Wirkung haben zur Folge, daß das gefällte Bariumsulfat in besonders kleinen Primärpartikeln anfällt und gut redispersierbare Agglomerate bildet. Verwendet man ein solches Mittel mit kristallisationsinhibierender und zugleich dispergierender Wirkung, kann man es bei der Fällung zusetzen und gewünschtenfalls zusätzlich eine Desagglomeration in seiner Anwesenheit durchführen.

Üblicherweise verwendet man unterschiedliche Verbindungen mit kristallisationsinhibierender bzw. dispergierender Wirkung.

Sehr vorteilhaft ist erfindungsgemäßes desagglomeriertes Bariumsulfat, das solche Dispergiermittel enthält, die den Bariumsulfat-Partikeln eine elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die Agglomeration hemmende bzw. die Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleihen. Ist ein solches Dispergiermittel bereits bei der Fällung anwesend, hemmt es die Agglomeration des gefällten Bariumsulfats, so daß bereits bei der Fällung desagglomeriertes Bariumsulfat anfällt. Wird solch ein Dispergiermittel nach der Fällung beispielsweise im Rahmen einer Naßvermahlung eingearbeitet, verhindert es die Reagglomeration des desagglomerierten Bariumsulfats nach der Desagglomeration. Bariumsulfat, das ein solches Dispergiermittel enthält, ist ganz besonders bevorzugt, weil es im desagglomerierten Zustand verbleibt.

Ein besonders vorteilhaftes desagglomeriertes Bariumsulfat ist dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel Carboxylat-, Phosphat-, Phosphonat-, Bisphosphonat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen aufweist, die mit der Bariumsulfat-Oberfläche in Wechselwirkung treten können, und daß es einen oder mehr organische Reste  $R^1$  aufweist, die hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweisen.

Bevorzugt ist  $R^1$  eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, ggf. verzweigte und/oder cyclische Kohlenstoffkette, die ggf. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest  $R^1$  gebunden sind und die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch hydrophile oder hydrophobe Reste substituiert ist. Ein Beispiel für solche substituierenden Reste sind Polyethergruppen. Bevorzugte Polyethergruppen weisen 3 bis 50, bevorzugt 3 bis 40 insbesondere 3 bis 30 Alkylenoxygruppen auf. Bevorzugt werden die Alkylenoxygruppen aus der Gruppe, bestehend aus der Methylenoxy-, Ethylenoxy-, Propylenoxy- und Butylenoxy-Gruppe, ausgewählt.

Bevorzugtes erfindungsgemäßes Bariumsulfat enthält ein Dispergiermittel, welches Gruppen zur An- oder Einkoppelung in Polymere aufweist. Dies können Gruppen sein, die diese An- oder Einkoppelung chemisch bewirken, z. B. OH-Gruppen oder NH-Gruppen oder NH<sub>2</sub>-Gruppen. Bei den Gruppen kann es sich auch um solche handeln, die eine physikalische Ein- oder Ankoppelung bewirken.

Ein Beispiel für ein Dispersionsmittel, das die Oberfläche des Bariumsulfats hydrophobiert, stellen Phosphorsäurederivate dar, bei denen ein Sauerstoffatom der P(O)-Gruppe durch einen C3-C10-Alkyl- oder Alkenylrest und ein weiteres Sauerstoffatom der P(O)-Gruppe durch eine Polyetherfunktion substituiert ist. Ein weiteres saures Sauerstoffatom der P(O)-Gruppe kann in Wechselwirkung mit der Bariumsulfatoberfläche treten.

Das Dispergiermittel kann beispielsweise ein Phosphorsäurediester sein, der als Teilstrukturen eine Polyethergruppe und eine C6-C10-Alkenylgruppe aufweist.

Ein Bariumsulfat mit ganz besonders guten Eigenschaften enthält als Dispergiermittel ein Polymer, das anionische Gruppen aufweist, die in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können, beispielsweise die oben genannten Gruppen, und durch polare Gruppen, z.B. durch Hydroxy- oder Aminogruppen, substituiert ist. Bevorzugt sind Polyethergruppen enthalten, die terminal durch Hydroxylgruppen substituiert sind. Infolge dieser Substitution sind die Bariumsulfat-Partikel äußerlich hydrophilisiert. Derartiges erfindungsgemäßes Bariumsulfat zeigt keine Neigung zur Reagglomeration. Es kann bei der Anwendung sogar zu weiterer Desagglomeration kommen. Die polaren Gruppen, insbesondere Hydroxy- und Aminogruppen, stellen reaktive Gruppen dar, die zur An- oder Einkoppelung besonders in Epoxyharze geeignet sind. Ganz besonders gute Eigenschaften weist ein Bariumsulfat auf, das mit einem Dispergiermittel gecoatet ist, welches eine Vielzahl von Polycarboxylatgruppen und eine Vielzahl von Hydroxygruppen aufweist sowie weitere Substituenten, die sterisch anspruchsvoll sind, z. B. Polyethergruppen. Eine ganz bevorzugte Gruppe von Dispersionsmitteln sind terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxygruppen substituierte Polyetherpolycarboxylate.

Derartiges Bariumsulfat, das einen Kristallwachstumsinhibitor und eines der besonders bevorzugten sterisch die Reagglomeration verhindernden Dispergiermittel

aufweist, besonders ein durch polare Gruppen wie oben beschrieben substituiertes Dispersionsmittel, weist den großen Vorteil auf, daß es sehr feine Primärpartikel und allenfalls gering agglomerierte Sekundärpartikel umfaßt, die, weil sie leicht redispergierbar sind, sehr gut anwendbar sind, beispielsweise sich gut in Polymere einarbeiten lassen und nicht zur Reagglomeration neigen, ja sogar bei der Anwendung weiter desagglomerieren.

Gemäß einer Ausführungsform liegt das desagglomerierte gecoatete Bariumsulfat trocken vor. Gemäß einer weiteren Ausführungsform liegt es in Form einer Suspension in Wasser oder in Form einer Suspension in einer organischen Flüssigkeit vor, wobei die organische Flüssigkeit gegebenenfalls auch Wasser enthalten kann. Bevorzugte organische Flüssigkeiten sind Alkohole wie Isopropanol oder Naphtha oder Siedegrenzbenzin. In der Suspension liegt das desagglomerierte Bariumsulfat vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 60 Gew.-%, beispielsweise 0,1 bis 25 Gew.-% oder 1 bis 20 Gew.-% vor.

Das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat und besonders seine Suspension, insbesondere auf wäßriger Basis, kann noch Modifizierungsmittel aufweisen, die seine Eigenschaften beeinflussen. Das gegebenenfalls vorhandene zusätzliche Modifizierungsmittel hat vorzugsweise ein geringeres hydrodynamisches Volumen als die als Dispergiermittel verwendete Verbindung. Bevorzugt ist das Modifizierungsmittel (M) niedermolekular; insbesondere enthält es mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen anionischen Gruppen. Beispiele besonders gut geeigneter Modifizierungsmittel (M) sind organische Säuren, bevorzugt Essigsäure und Propionsäure, insbesondere Essigsäure. Es wurde gefunden, daß Suspensionen des desagglomerierten Bariumsulfats, besonders wäßrige Suspensionen, die organische Säure enthalten, besonders sedimentationsstabil sind.

Erfindungsgemäßes Produkt ist auch Bariumsulfat einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße  $< 50$  nm, bevorzugt  $< 20$  nm, welches im Wesentlichen agglomeratfrei vorliegt, bei welchem somit die durchschnittliche Sekundärpartikelgröße maximal 30 % größer ist als die durchschnittliche Primärpartikelgröße.

Die Erfindung sieht mehrere Varianten vor, das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat zur Verfügung zu stellen.



Die erste Variante sieht vor, Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels zu fällen und anschließend eine Desagglomeration durchzuführen. Diese Desagglomeration wird in Anwesenheit eines Dispergiermittels durchgeführt.

Die zweite Variante sieht vor, Bariumsulfat in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels und eines Dispergiermittels zu fällen.

Die erste Variante wird nun weiter erläutert.

Bariumsulfat wird nach üblichen Methoden gefällt, z. B. durch Reaktion von Bariumchlorid oder Bariumhydroxid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure. Dabei werden Verfahren angewendet, bei denen sich Primärpartikel mit der oben angegebenen Feinheit bilden. Bei der Fällung setzt man Additive ein, die die Kristallisation inhibieren, beispielsweise solche, wie sie in der WO 01/92157 genannt werden, oder die vorstehend genannten Verbindungen der Formel (I), die kristallisationsinhibierende Wirkung aufweisen. Gewünschtenfalls wird das gefällte Bariumsulfat zur Paste oder sogar bis zum trocknen Pulver entwässert. Es folgt eine Naßdesagglomeration. Als Flüssigkeit kann Wasser oder eine organische Flüssigkeit gewählt werden, z. B. ein Alkohol. Die Desagglomeration, die beispielsweise in einer Perlmühle durchgeführt wird, erfolgt dann in Anwesenheit eines Dispergiermittels. Die Dispergiermittel sind oben genannt; beispielsweise kann man ein Mittel der Formel (I) verwenden, das dispergierende Eigenschaften aufweist. In diesem Fall können das kristallisationsinhibierende und das Dispergiermittel gleich sein. Beim Füllen nutzt man die kristallisationsinhibierende Wirkung aus, bei der Desagglomeration die dispergierende Wirkung. Bevorzugt verwendet man bei der Desagglomeration jene Dispergiermittel, die sterisch die Reagglomeration verhindern, besonders jene Dispergiermittel, die durch Hydroxygruppen substituiert sind. Die Vermahlung und damit die Desagglomeration werden solange durchgeführt, bis der gewünschte Grad der Desagglomeration erreicht ist. Bevorzugt führt man die Desagglomeration solange durch, bis das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat Sekundärteilchen aufweist, von denen 90 % kleiner als 2  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner als 1  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt kleiner als 250 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 200 nm sind. Noch mehr bevorzugt desagglomeriert man, bis 90 % der Sekundärteilchen kleiner als 130 nm, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz insbesondere bevorzugt kleiner als 80 nm sind, noch bevorzugter <50 nm sind. Dabei kann das Bariumsulfat teilweise oder sogar weitgehend vollständig in Form nicht agglomerierter Primärpartikel vorliegen (mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD

bzw. Laserbeugungsmethoden). Die beim Naßdesagglomerieren gebildete Suspension des desagglomerierten, ein kristallisationsinhibierendes Mittel sowie ein Dispergiermittel enthaltenden Bariumsulfats kann dann als solche verwendet werden, beispielsweise zur Einarbeitung in Kunststoffe. Wie oben beschrieben, kann man auch eine lagerstabile Suspension erzeugen durch Zusatz von Säure.

Man kann auch eine Trocknung vornehmen, z. B. eine Sprühtrocknung. Die dabei gebildeten Partikel zerfallen wieder sehr leicht in das desagglomerierte Bariumsulfat. Das erfindungsgemäße Bariumsulfat ist aus sehr kleinen Primärpartikeln gebildet, die Sekundärpartikel liegen in desagglomeriertem Zustand vor, und es ist redispergierbar.

Die zweite Variante der Erfindung sieht vor, daß man die Fällung, z. B. durch Reaktion von Bariumchlorid oder Bariumhydroxid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure, in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels und eines Dispergiermittels durchführt; diese Vorgehensweise führt bereits bei der Fällung zur Bildung von desagglomeriertem Bariumsulfat, das leicht redispergierbar ist. Derartige Dispergiermittel, die den Bariumsulfat-Partikeln eine elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die Agglomeration bei der Fällung hemmende und die Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleihen, sind weiter oben erläutert. Bei dieser Ausführungsform entsteht ein im Sinne der Erfindung desagglomeriertes Bariumsulfat bereits bei der Fällung.

Das somit gefällte, Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel enthaltende Bariumsulfat ist im Prinzip gebrauchsfertig und kann als wäßrige Suspension verwendet werden; wie oben beschrieben, ist eine zusätzliche Stabilisierung der Suspension mit Säure möglich. Man kann das gefällte Bariumsulfat auch teilweise oder ganz entwässern, z. B. durch Sprühtrocknung. Es entsteht dann eine Paste oder ein Pulver. Das Pulver weist naturgemäß Agglomerate auf. Diese sind aber nicht, wie bei Bariumsulfat nach dem Stand der Technik, agglomeriert, sondern es handelt sich um lockere Agglomerate, die in flüssigen Medien redispergierbar sind und dabei wieder desagglomerierten Partikel bilden. Alternativ kann das Pulver unter Zusatz von Wasser oder organischen Flüssigkeiten in eine Suspension überführt werden; auch dabei werden wieder die desagglomerierten Partikel erhalten, wie sie vor der Trocknung vorlagen. In manchen Anwendungsfällen ist eine Zerkleinerung der getrockneten Aggregate oder ihre Überführung in eine Suspension vor der Anwendung nicht nötig, weil sie sich bei der Anwendung in die desagglomerierten Partikel umwandeln, beispielsweise wenn sie in flüssige Vorprodukte eingearbeitet werden. Wenn man die ganz besonders bevorzugten polymeren

Dispergiermittel einsetzt, die sterisch die Reagglomeration verhindern und polare Gruppen zur An- oder Einkoppelung in Polymere aufweisen, so wird gar eine weitere Desagglomeration beobachtet.

Das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat, das als leicht redispersierbares Pulver, gewünschtenfalls auch in Form einer wäßrigen Suspension oder in Form einer Suspension in einer organischen Flüssigkeit vorliegt, kann für alle Zwecke verwendet werden, für die Bariumsulfat üblicherweise verwendet wird, z.B. in Plastomeren und Elastomeren. Besonders gut geeignet ist es als Zusatz in härtbaren Massen und gehärteten Massen, zu denen auch Klebstoffe und Dichtungsmassen gehören.

Härtbare Massen, die Nanopartikel, insbesondere Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid, enthalten, sind seit langem bekannt. Beispielhaft wird auf die Patentanmeldungen EP 1 179 575 A 2, WO 00/35599 A, WO 99/52964 A, WO 99/54412 A, WO99/52964 A, DE 197 26 829 A 1 oder DE 195 40 623 A 1 verwiesen. Sie dienen insbesondere der Herstellung von hoch kratzfesten Beschichtungen, deren Chemikalienstabilität aber zu wünschen übrig läßt.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 943 664 A 2 sind Nanopartikel enthaltende, transparente Lackbindemittel bekannt, die, bezogen auf den Lackfestkörper, 0,5 bis 25 Gew.-% von als Feststoff eingearbeitete, primär nanoskalige Teilchen enthalten und durch Düsenstrahldispersierung der nanoskaligen Teilchen im Bindemittel hergestellt werden. Durch die einfachere Einarbeitung der Nanopartikel wird die Kratzfestigkeit der aus den gehärteten Lackbindemitteln hergestellten gehärteten Massen erhöht. Neben zahlreichen anderen Spezies können auch Bariumsulfat-Nanopartikel verwendet werden. Ob diese oberflächenmodifiziert sind oder nicht und welchen Einfluß sie auf Glanz, Transparenz, Klarheit, Verlauf, Oberflächenbeschaffenheit, Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit ausüben, geht aus der europäischen Patentanmeldung nicht hervor.

Die neuen, härtbaren Massen weisen mindestens einen härtbaren Bestandteil (A), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren, sowie das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat auf.

Ein neues Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen sieht vor, daß man

- (1) mindestens einen härtbaren Bestandteil (A), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren, mit
- (2) einer Suspension von
  - (2.1) erfindungsgemäßen desagglomerierten Bariumsulfat-Nanopartikeln
  - (2.2) in einer wäßrigen Phase

vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert.

Die hierbei erhaltenen härtbaren Massen sind selbst bei einem hohen Gehalt von desagglomeriertem Bariumsulfat und einem Festkörpergehalt von mehr als 30 % sehr gut transportfähig und lagerstabil und können sehr gut weiterverarbeitet werden. So lassen sie sich sehr gut auf Substrate applizieren. Die härtbaren Massen sind auf verschiedensten Anwendungsgebieten einsetzbar, insbesondere als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen, als Ausgangsprodukte für Formteile und freitragende Folien. Die aus den härtbaren Massen erzeugten gehärteten Massen, die das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat enthalten, weisen einen hohen Glanz auf, einen sehr guten Verlauf, selbst bei Schichtdicken  $>40\text{ }\mu\text{m}$  keine Spannungsrisse, eine Oberfläche, die frei von Oberflächenstörungen, wie Krater, Stippen, Mikrobäschen und Nadelstichen, ist, und eine hohe Kratzfestigkeit. Wenn die neuen, gehärteten Massen optisch nicht deckend sind, sind sie besonders transparent, klar und brillant. Darüber hinaus weisen sie eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit auf. Nicht zuletzt schirmen sie Substrate aller Art wirksam gegen energiereiche Strahlung, insbesondere Röntgenstrahlung. Ferner sind die neuen, härtbaren Massen in einfacher Weise herstellbar.

Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen härtbaren Massen, d. h. der Gehalt an Bestandteilen, die die aus den erfindungsgemäßen härtbaren Massen hergestellten erfindungsgemäßen gehärteten Massen aufbauen, kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt bei 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße härtbare Masse.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen härtbaren Massen an den oben erwähnten Bestandteilen (A) kann ebenfalls sehr breit variieren und richtet sich auch nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 50 bis 99,9, bevorzugt 60 bis

99,9 und insbesondere 70 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen härtbaren Masse.

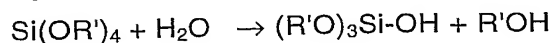
Desgleichen variiert der Gehalt der erfindungsgemäßen härtbaren Massen an oberflächenmodifizierten Bariumsulfat-Nanopartikeln (N) sehr breit und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 0,05 bis 10, bevorzugt von 0,05 bis 8 und insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen härtbaren Massen.

Bei den härtbaren niedermolekularen Bestandteilen (A) handelt es sich vorzugsweise um epoxyfunktionelle Silane, wie sie z. B. aus den Patentanmeldungen EP 1 179 575 A 2, WO 00/35599 A, WO 99/52964 A, WO 99/54412 A, DE 197 26 829 A 1 oder DE 195 40 623 A 1, bekannt sind, insbesondere Glycidyloxypropyltrimethoxysilan oder Glycidyloxypropyltriethoxysilan, und/oder um Silane, die mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe, insbesondere eine Vinylgruppe oder eine Methacrylat- oder Acrylatgruppe enthalten, wie sie z. B. aus den Patentanmeldungen WO 00/22052 A, WO 99/54412 A, DE 199 10 876 A 1 oder DE 197 19 948 A 1 bekannt sind, insbesondere die nachstehend beschriebenen Monomeren (a2).

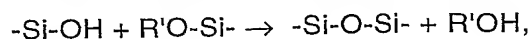
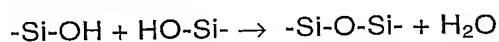
Außerdem können die Hydrolysate und/oder Kondensate dieser niedermolekularen Verbindungen als Bestandteile (A) eingesetzt werden.

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) sind herstellbar, indem man die niedermolekularen Verbindungen (A) vorzugsweise im Rahmen des sogenannten Sol-Gel-Verfahrens kondensiert. Dessen Basisreaktionen lassen sich anhand der Tetraorthosilika- te erläutern. Diese werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Co-Lösemittels hydrolysiert und kondensiert:

Hydrolyse:



Kondensation:



wobei R' eine Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl, sein kann. Zur Katalyse der Reaktionen werden Säuren, Basen oder Fluoridionen eingesetzt.

Die härtbaren Polymeren und Oligomeren (A) enthalten mindestens eine, reaktive funktionelle Gruppe (a1) und bevorzugt mindestens zwei und insbesondere mindestens drei reaktive funktionelle Gruppen (a1), die die Oligomeren und Polymeren (A) thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar machen. Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen (a1) sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411 A, Seite 10, Zeile 20, bis Seite 12, Zeile 2, und Seite 20, Zeile 1, bis Seite 22, Zeile 16, bekannt. Insbesondere werden Epoxidgruppen (a1) verwendet.

Bevorzugt sind die Oligomeren und Polymeren (A) Hydrolysate und/oder Kondensate, die herstellbar sind, indem man Oligomere und/oder Polymere (A), die Epoxidgruppen (a1) und hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthalten, hydrolysiert und/oder kondensiert.

Die Oligomeren und/oder Polymeren (A), die Epoxidgruppen (a1) und hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthalten, können aber auch als härtbare Bestandteile (A) verwendet werden.

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) sind herstellbar, indem man Epoxidgruppen und hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltende Oligomere und/oder Polymere (A) vorzugsweise im Rahmen des sogenannten Sol-Gel-Verfahrens kondensiert, dessen Basisreaktionen vorstehend beschrieben werden.

Die Oligomeren (A) enthalten im statistischen Mittel mehr als 2 und nicht mehr als 15 eingebaute Monomereinheiten. Im Allgemeinen enthalten die Polymeren (A) mehr als 10, vorzugsweise mehr 15, eingebaute Monomereinheiten.

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) sind jeweils aus mindestens einem, insbesondere einem, hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomer (A) oder Polymer (A) herstellbar. Für besondere Anwendungszwecke können aber auch Gemische aus mindestens zwei unterschiedlichen, hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren (A), Polymeren (A) oder Oligomeren und Polymeren (A) eingesetzt werden.

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) enthalten jeweils mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine im o. g. Sinne hydrolysierbare Silangruppe (a2). Vorzugsweise enthalten sie im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, Epoxidgruppen (a1) und mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, hydrolysierbare Silangruppen (a2). Dabei kann es sich um terminale und/oder laterale Epoxidgruppen (a1) und hydrolysierbare Silangruppen (a2) handeln.

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) können einen linearen, sternförmig oder dendrimer verzweigten oder kammförmigen Aufbau haben. Innerhalb eines hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren oder Polymeren (A) können diese Strukturen miteinander kombiniert vorliegen. Dabei können die Monomereinheiten statistisch, alternierend oder blockartig verteilt vorliegen, wobei innerhalb eines hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren oder Polymeren (A) diese Verteilungen miteinander kombiniert vorliegen können.

Die zahlenmittleren und massenmittleren Molekulargewichte und die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts der Oligomeren und Polymeren (A') können breit variieren und richten sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht (bestimmt mit Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard) bei 800 bis 3.000, bevorzugt 1.000 bis 2.500 und insbesondere 1.000 bis 2.000 Dalton. Vorzugsweise liegt das massenmittlere Molekulargewicht bei 1.000 bis 8.000, bevorzugt 1.500 bis 6.500 und insbesondere 1.500 bis 6.000 Dalton. Vorzugsweise ist Uneinheitlichkeit  $<10$ , bevorzugt  $<8$  und insbesondere  $<5$ .

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) können all den Polymerklassen entstammen, bei deren Herstellung und danach die Epoxidgruppen (a1) und die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) nicht umgesetzt werden. Der Fachmann kann daher die geeigneten Polymerklassen aufgrund seines allgemeinen Fachwissens leicht auswählen. Vorzugsweise sind die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) Additionspolymere, insbesondere Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere.

Die Epoxidgruppen (a1) sind mit der Hauptkette oder den Hauptketten der hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) über ver-

knüpfende, organische Gruppen (G1) kovalent verbunden. Dabei kann eine Epoxidgruppe (a1) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) oder es können mindestens zwei Epoxidgruppen (a1) über eine mindestens dreibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft sein. Bevorzugt ist eine Epoxidgruppe (a1) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft.

Vorzugsweise enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) mindestens eine, insbesondere eine, mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, Gruppe (G11), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, verzweigten und unverzweigten, vorzugsweise unverzweigten, cyclischen und nicht cyclischen, vorzugsweise nicht cyclischen, Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen, insbesondere Alkylgruppen, sowie substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, Arylgruppen, oder sie bestehen hieraus.

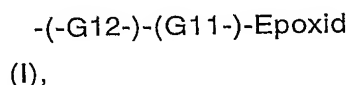
Insbesondere ist die zweibindige Gruppe (G11) eine unverzweigte, nicht cyclische, unsubstituierte, zweibindige Alkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie eine Methylen-, Ethylen-, Trimethylen- oder Tetramethylengruppe.

Bevorzugt enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere eine, mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, verknüpfende, funktionelle Gruppe (G12), vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbon-säureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfon-säureamid-, Imid-, Hydrazid-, Urethan-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbo-nyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, insbesondere Carbonsäureestergruppen.

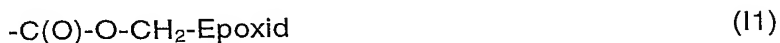
Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Fluoratome und Chloratome, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Alkoxygruppen. Vorzugsweise sind die vorstehend beschriebenen Gruppen (G1) und (G11) unsubstituiert.



Bevorzugt sind die Epoxidgruppen (a1) über eine Gruppe (G11) und diese wiederum über eine Gruppe (G12), besonders bevorzugt gemäß der allgemeinen Formel I:



mit der Hauptkette verbunden. Insbesondere wird als Gruppe der allgemeinen Formel I



verwendet.

Die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Vorzugsweise werden sie aus der Gruppe, bestehend aus hydrolysierbaren Silangruppen (a2) der allgemeinen Formel II:



ausgewählt.

In der allgemeinen Formel II haben die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- R einbindiges, hydrolysierbares Atom oder einbindige, hydrolysierbare Gruppe;
- R<sup>1</sup> einbindiger, nicht hydrolysierbarer Rest;
- m ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 3, und
- n 0 oder 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1,

mit der Maßgabe, daß  $m + n = 3$ .

Beispiele geeigneter, einbindiger, hydrolysierbarer Atome R sind Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom und Iod.

Beispiele geeigneter, einbindiger, hydrolysierbarer Reste R sind Hydroxylgruppen, Aminogruppen  $\text{-NH}_2$  und Gruppen der allgemeinen Formel III:



(III),

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- X      Sauerstoffatom, Schwefelatom, Carbonylgruppe, Thiocarbonylgruppe, Carboxylgruppe, Thiocarbonsäure-S-estergruppe, Thiocarbonsäure-O-estergruppe oder Aminogruppe -NH- oder -NR<sup>1</sup>-, vorzugsweise Sauerstoffatom; und
- R<sup>1</sup>    einbindiger, organischer Rest.

Der einbindige, organische Rest R<sup>1</sup> enthält mindestens eine Gruppe (G2), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, verzweigten und unverzweigten, vorzugsweise unverzweigten, cyclischen und nicht cyclischen, vorzugsweise nicht cyclischen, Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen, vorzugsweise Alkylgruppen, sowie substituierten und unsubstituierten Arylgruppen; insbesondere unsubstituierten, unverzweigten, nicht cyclischen Alkylgruppen; oder er besteht hieraus.

Beispiele geeigneter Substituenten sind die vorstehend genannten.

Besteht der Rest R<sup>1</sup> aus einer Gruppe (G2), ist diese einbindig.

Enthält der Rest R<sup>1</sup> eine Gruppe (G2), ist diese mindestens zweibindig, insbesondere zweibindig, und direkt mit -X- verknüpft. Darüber hinaus kann der Rest R<sup>1</sup> noch mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen Gruppen (G12) enthalten.

Enthält der Rest R<sup>1</sup> mindestens zwei Gruppen (G2), ist mindestens eine von ihnen mindestens zweibindig, insbesondere zweibindig, und direkt mit -X- verknüpft. Diese direkt mit -X- verknüpfte Gruppe (G2) ist mit mindestens einer weiteren Gruppe (G2) verknüpft. Vorzugsweise ist diese direkt mit -X- verknüpfte Gruppe (G2) mit der weiteren Gruppe (G2) über eine Gruppe (G12) oder den weiteren Gruppen (G2) über mindestens zwei Gruppen (G12) verknüpft.

Bevorzugt besteht der Rest R<sup>1</sup> aus einer Gruppe (G2). Insbesondere wird der Rest R<sup>1</sup> aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt.

Insbesondere werden die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) aus der Gruppe, bestehend aus Trimethoxysilyl, Triethoxysilyl, Tripropoxysilyl und Tributoxysilyl, insbesondere Trimethoxysilyl und Triethoxysilyl, ausgewählt.

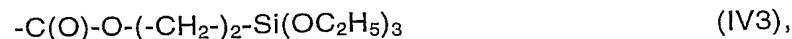
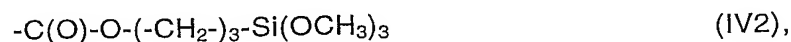
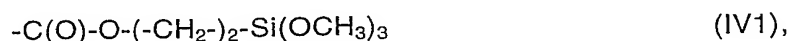
Die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) sind mit der Hauptkette oder den Hauptketten der Oligomeren und Polymeren (A) vorzugsweise über die vorstehend beschriebenen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) kovalent verbunden. Dabei kann eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) oder es können mindestens zwei hydrolysierbare Silangruppen (a2) über eine mindestens dreibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft sein. Bevorzugt ist eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft.

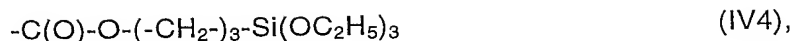
Vorzugsweise enthalten auch hier die einbindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mindestens zweibindigen, insbesondere zweibindigen, Gruppen (G11) oder sie bestehen hieraus. Bevorzugt enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mindestens zweibindigen, insbesondere zweibindigen, verknüpfenden, funktionellen Gruppe (G12).

Bevorzugt sind die Silangruppen (a2) über eine zweibindige, verknüpfende Gruppe (G11) und diese wiederum über eine zweibindige, verknüpfende, funktionelle Gruppe (G12) gemäß der allgemeinen Formel (IV):

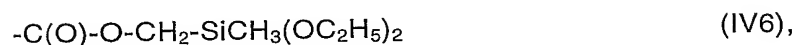


worin die Indizes und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit der Hauptkette der Oligomeren und Polymeren (A) verknüpft. Ganz besonders bevorzugt werden die folgenden Gruppen der allgemeinen Formel IV verwendet:





und



insbesondere (IV4).

Das Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in den Oligomeren und Polymeren (A') kann breit variieren. Vorzugsweise liegt es bei 1,5:1 bis 1:1,5, bevorzugt 1,3:1 bis 1:1,3 und insbesondere 1,1:1 bis 1:1,1.

Ganz besonders vorteilhaft sind die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A), die laterale und/oder terminale Epoxidgruppen (a1) und laterale und/oder terminale, hydrolysierbare Silangruppen (a2) der allgemeinen Formel II:



worin die Indices und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben, im Molverhältnis von (a1):(a2) = 1,5:1 bis 1:1,5, bevorzugt 1,3:1 bis 1:1,3 und insbesondere 1,1:1 bis 1:1,1, enthalten. Diese erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatcopolymerisate (A') liefern ganz besonders vorteilhafte Hydrolysate und/oder Kondensate (A).

Neben den vorstehend beschriebenen Epoxidgruppen (a1) und Silangruppen (a2) können die Oligomeren und Polymeren (A) noch weitere laterale und/oder terminale Gruppen (a3) enthalten. Wesentlich ist, daß die Gruppen (a3) weder mit den Epoxidgruppen (a1) und Silangruppen (a2) reagieren, noch den Ablauf der Kondensation stören. Beispiele geeigneter Gruppen (a3) sind Fluoratome, Chloratome, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen oder die vorstehend beschriebenen, einbindigen, organischen Reste  $\text{R}^1$ , insbesondere Arylgruppen, Alkylgruppen und Cycloalkylgruppen. Mit Hilfe dieser Gruppen (a3) kann das Eigenschaftsprofil der hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) und damit der Hydrolysate und/oder Kondensate (A) in vorteilhafter Weise breit variiert werden.

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) sind durch Copolymerisation mindestens eines, insbesondere eines, mindestens eine, insbesondere eine, Epoxidgruppe (a1) enthaltenden Monomeren (a1) mit mindestens einem, insbesondere einem, mindestens eine, insbesondere eine, Silangruppe (a2) enthaltenden Monomeren (a2) herstellbar. Dabei können die Monomeren (a2) und (a3) noch mit mindestens einem Monomeren (a3), das mindestens eine Gruppe (a3) enthält, copolymerisiert werden.

Besondere Vorteile resultieren, wenn die Monomeren (a1) und (a2) in einem Molverhältnis von (a1):(a2) = 1,5:1 bis 1:1,5, bevorzugt 1,3:1 bis 1:1,3 und insbesondere 1,1:1 bis 1:1,1 miteinander copolymerisiert werden. Ganz besondere Vorteile werden erhalten, wenn hierbei das vorstehend beschriebene Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in den Oligomeren und Polymeren (A') resultiert.

Vorzugsweise enthalten die Monomeren (a1), (a2) und (a3) mindestens eine, insbesondere eine, olefinisch ungesättigte Gruppe.

Beispiele geeigneter, olefinisch ungesättigter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, bevorzugt Methacrylatgruppen und Acrylatgruppen, insbesondere Methacrylatgruppen.

Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Monomer (a1) ist Glycidylmethacrylat.

Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Monomer (a2) ist Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS), das unter der Marke Dynasilan® MEMO von der Firma Degussa vertrieben wird, oder Methacryloxymethyltriethoxysilan oder Methacryloxymethylmethyldiethoxysilan, die unter den Marken Geniosil® XL 34 und Geniosil® XL 36 von der Firma Wacker vertrieben werden.

Beispiele geeigneter Monomere (a3) werden in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 24, Zeilen 9, bis Seite 28, Zeile 8, beschrieben.

Vorzugsweise sind die Oligomeren und Polymeren (A') in an sich bekannter Weise durch radikalische Copolymerisation der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3), bevorzugt in Masse oder in Lösung, insbesondere in Lösung, herstellbar.

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) werden vorzugsweise hergestellt, indem man die vorstehend beschriebenen hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und/oder Polymeren (A) vorzugsweise bei einem pH-Wert  $<7$  kondensiert. Die Hydrolyse und/oder Kondensation erfolgt in einem Sol-Gel-Verfahren durch die Umsetzung mit Wasser in der Gegenwart einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise einer organischen Säure, insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure. Vorzugsweise wird die Kondensation bei  $-10$  bis  $+80$ , bevorzugt  $0$  bis  $+80$  und insbesondere  $+10$  bis  $+75$  °C durchgeführt.

Die Hydrolyse und/oder Kondensation kann in der Gegenwart von üblichen und bekannten, hydrolysierbaren, niedermolekularen Silanen, die von den niedermolekularen Verbindungen (A) verschieden sind, und/oder hydrolysierbaren Metallalkoxiden, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 40 857 A 1 beschrieben werden, von den oberflächenmodifizierten Bariumsulfat-Nanopartikeln (N) und/oder von hier von verschiedenen Nanopartikeln durchgeführt werden.

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A), können als Lösung oder Dispersion weiterverarbeitet oder direkt als erfindungsgemäße härtbare Massen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie vor ihrer weiteren Verarbeitung zu den erfindungsgemäßen härtbaren Massen weitgehend von Wasser und/oder organischen Lösemitteln befreit.

Als Katalysatoren können den Hydrolysaten und/oder Kondensaten (A) bzw. den erfindungsgemäßen härtbaren Massen Verbindungen von Metallen mit mindestens einer organischen, vorzugsweise nichtaromatischen Verbindung, die Chelatliganden zu bilden vermag, als Katalysatoren zugesetzt werden. Bei den Chelatliganden bildenden Verbindungen handelt es sich um organische Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, die an Metallatome oder -ionen koordinieren können. Üblicherweise handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Elektronendonatoren, welche Elektronen an Metallatome oder -ionen als Elektronenakzeptoren abgeben. Es sind grundsätzlich alle organischen Verbindungen der genannten Art geeignet, solange sie nicht die Vernetzung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen zu gehärteten erfindungsgemäßen Massen

nachteilig beeinflussen oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter organischer Verbindungen sind Dimethylglyoxim oder Verbindungen, die Carbonylgruppen in 1,3-Stellung enthalten, wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester. Ergänzend wird auf Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, Band 1, Seite 634, verwiesen. Insbesondere werden Aluminiumchelatkomplexe als Katalysatoren verwendet.

Des Weiteren können den Hydrolysaten und/oder Kondensaten (A) bzw. den erfindungsgemäßen härtbaren Massen übliche und bekannte Katalysatoren für die Vernetzung der Epoxidgruppen, wie Lewissäuren, Aluminium- oder Zinnverbindungen von Aminen oder Heterocyclen, zugesetzt werden, wie sie beispielsweise in dem Buch von Bryan Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins", University of Sheffield, Blackie Academic & Professional, beschrieben werden.

Außerdem können ihnen übliche und bekannte, lacktypische Bestandteile zugesetzt werden. Beispiele geeigneter Bestandteile werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 14, Zeile 9, bis Seite 35, Zeile 31, beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann mit Hilfe der in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 36, Zeilen 13 bis 20, beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen enthalten übliche und bekannte organische Lösemittel (vgl. die internationale Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 35, Zeilen 12 bis 14) sowie vorzugsweise Wasser. Dies ist ein besonderer Vorteil der flüssigen erfindungsgemäßen härtbaren Massen, daß sie einen Festkörpergehalt >30 Gew.-%, aufweisen können, ohne daß dadurch ihre sehr gute Transportfähigkeit, Lagerstabilität und Verarbeitbarkeit, insbesondere ihre Applizierbarkeit, in Mitleidenschaft gezogen werden.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen dienen der Herstellung der erfindungsgemäßen gehärteten Massen. Vorzugsweise werden sie dabei als pigmentierte und nicht pigmentierte Beschichtungsstoffe, insbesondere Klarlacke, sowie als Ausgangsprodukte für Formteile, insbesondere optische Formteile, und freitragenden Folien eingesetzt.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen gehärteten Massen hochkratzfeste, pigmentierte und nicht pigmentierte Beschichtungen und Lackierungen, bevorzugt transparente, insbesondere klare, Klarlackierungen, Formteile, insbesondere optische Formteile, und freitragende Folien. Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen gehärteten Massen hochkratzfeste Klarlackierungen sowie hochkratzfeste Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf üblichen und bekannten Substraten (vgl. hierzu die internationale Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 41, Zeile 6, bis Seite 43, Zeile 6, i. V. m. Seite 44, Zeile 6, bis Seite 45, Zeile 6).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen gehärteten Massen aus den erfindungsgemäßen härtbaren Massen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern wird mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen, die für die jeweilige erfindungsgemäße gehärtete Masse typisch sind, durchgeführt.

Insbesondere werden die erfindungsgemäßen härtbaren Beschichtungsstoffe mit Hilfe der in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 37, Zeilen 4 bis 24, beschriebenen, üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen auf Substrate appliziert.

Die Härtung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen kann, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 38, Zeile 1, bis Seite 41, Zeile 4, beschrieben, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen liefern neue gehärtete Massen, insbesondere Beschichtungen und Lackierungen, speziell Klarlackierungen, Formteile, speziell optische Formteile, und freitragende Folien, die hoch kratzfest und chemikalienstabil sind. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen, speziell die Klarlackierungen, auch in Schichtdicken  $>40\text{ }\mu\text{m}$  herstellen, ohne daß Spannungsrisse auftreten.

Die erfindungsgemäßen gehärteten Massen eignen sich daher hervorragend als hochkratzfeste, dekorative, schützende und/oder effektgebende Beschichtungen und Lackierungen von Karosserien von Fortbewegungsmitteln jeglicher Art (insbesondere mit Muskelkraft betriebene Fortbewegungsmittel, wie Fahrräder, Kutschen oder Draisinen; Fluggeräte, wie Flugzeuge, Helikopter oder Zeppeline; Schwimmkörper, wie



Schiffe oder Bojen; Schienenfahrzeuge und Kraftfahrzeuge, wie Lokomotiven, Triebwagen, Eisenbahnwaggons, Motorräder, Busse, LKW oder PKW) oder von Teilen hiervon; von Bauwerken im Innen- und Außenbereich; von Möbeln, Fenstern und Türen; von Kunststoffformteilen vor allem aus Polycarbonat, insbesondere CDs und Fenster, speziell Fenster im Automobilbereich; von industriellen Kleinteilen, von Coils, Containern und Emballagen; von weißer Ware; von Folien; von optischen, elektrotechnischen und mechanische Bauteilen sowie von Glashohlkörpern und Gegenständen des täglichen Bedarfs.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen, insbesondere die Klarlackierungen, in dem technologisch und ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM) eingesetzt werden. Dabei zeichnen sie sich vor allem durch eine besonders hohe Waschstraßenbeständigkeit und Kratzfestigkeit aus.

Das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat eignet sich nicht nur als Zusatzstoff für die vorstehend beschriebenen härtbaren Massen, sondern generell als Zusatzstoff z. B. für Phenolharze, Acrylharze, Alkydharze, Epoxidharze, gesättigte und ungesättigte Polyester, Polyurethane, Silikonharz, Harnstoff- und Melaminharz und Polyamidharz.

Es wurde festgestellt, daß erfindungsgemäßes Bariumsulfat, besonders dasjenige, das neben dem Kristallisationsinhibitor als Dispergiermittel ein polymeres Polyetherpolycarboxylat enthält, das terminal an den Ethergruppen durch Hydroxygruppen substituiert und dadurch hydrophiliert ist, besonders gut geeignet zur Anwendung in Epoxid-Formkörpern oder Epoxidharzen eingesetzt werden kann. Es verleiht diesen Kunststoffen nämlich eine gute Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung.

Als Epoxidharze werden organische, in der Regel oligomere Verbindungen mit mehr als einer Epoxid-Gruppe pro Molekül bezeichnet. Diese oligomeren Verbindungen können mit geeigneten Härtern in Duroplaste überführt werden. Epoxidharze werden beispielsweise als Gießharze oder auch als Lamine (beispielsweise im Flugzeug-, Fahrzeug- oder Bootsbau) verwendet.

Monoepoxidverbindungen, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Epoxidharzen eingesetzt werden, sind besonders das Epichlorhydrin, aber auch

Glycidol, Styroloxid, Zyklohexenoxid und Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureglycidylester. Die Harzbildung erfolgt durch Umsetzung insbesondere mit Bisphenol-A. Für spezielle Harze sind auch andere Polyole wie aliphatische Glykole geeignet. Dabei können flüssige Harze nach der "advancement"-Methode noch kettenverlängert werden. Als Härtemittel eignen sich beispielsweise Dicarbonsäureanhydride oder Aminhärter. Eine Erläuterung von Grundlagen findet sich beispielsweise in Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 10, Seiten 563 - 580 und in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Auflage, Bd. 9, Seiten 730 - 755.

Epoxidharz wird u. a. für Kompositmaterialien eingesetzt. Diese Kompositmaterialien sind aufgebaut aus Matrixmaterial und Verstärkungen. Als Matrixmaterial werden überwiegend Epoxidharze eingesetzt. Verstärkungsmaterial ist bevorzugt faserartig; bevorzugte Materialien sind Glasfasern, Carbonfasern und Aramitfasern. Grundlegende Information hierzu finden sich in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ausgabe, Bd. 7, Seiten 1 - 40. Kompositmaterialien mit Epoxidmatrix sind beispielsweise im Flugzeugbau, im Raumschiffbau, für Satelliten, Fahrzeuge, im Eisenbahnbau, im Bootsbau, für Gebäudebauteile, Schwungräder, Druckgefäße brauchbar, siehe beispielsweise veröffentlichte US-Patentanmeldung 2003/0064228 A1 und EP-A-1 094 087. Ein anderes Anwendungsgebiet sind Rotoren für Windkraftanlagen, siehe Kunststoffe, Heft 11 (2002), Seiten 119 - 124.

Das erfindungsgemäße Bariumsulfat ist bevorzugt in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, im gehärteten Epoxidharz enthalten.

Ein gehärtetes Epoxidharz ist dadurch erhältlich, daß das erfindungsgemäße Bariumsulfat in einer Vorstufe des gehärteten Epoxid-Harzes, bevorzugt im Härter und/oder im (noch nicht mit Härter versetzten, also noch nicht ausgehärteten) Harz, dispergiert wird. Hierzu kann man beispielsweise Rührer mit hoher Drehzahl verwenden.

Gut geeignet sind Epoxide auf Basis von Bisphenol-A und Epichlorhydrin. Sie können noch Beimischungen enthalten, beispielsweise Reaktionsprodukte aus Bisphenol-F und Epichlorhydrin oder Glycidylether, z. B. 1,6-Hexandioldiglycidylether. Gut brauchbar sind Epoxide mit 50 bis 100 Gew.-% Bisphenol-A/Epichlorhydrin, 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% Bisphenol-F/Epichlorhydrin und 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% 1,6-Hexandioldiglycidylether. Ein Handelsprodukt solch einer Zusammensetzung ist Epilox Harz M730®.

Gut geeignete Härter sind z. B. solche auf Basis von Polyoxyalkylenaminen. Es können auch Gemische eingesetzt werden, z. B. Gemische der Polyoxyalkylenamine mit Cyclohexandiaminen oder Piperazinylethylaminen. Gut brauchbar ist beispielsweise ein Härter mit 50 bis 100 Gew.-% Polyoxyalkylenamin, 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% 1,2-Cyclohexandiamin (auch als Isomerengemisch), und 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% 2-Piperazin-1-ylethylamin. Ein Handelsprodukt mit solch einer Zusammensetzung ist Epilox M888®.

Die gehärteten Epoxidharze können weitere übliche Bestandteile wie beispielsweise Härtungsbeschleuniger oder Pigmente aufweisen.

Folgend ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Epoxidharze beschrieben. Es sieht vor, daß man Bariumsulfat der oben genannten Partikelgröße  $<0,5\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $<0,1\text{ }\mu\text{m}$ , in einer Vorstufe des gehärteten Epoxidharzes desagglomeriert. Bevorzugt führt man die Desagglomeration des Bariumsulfats im Härter, dem noch nicht mit Harz vermischten Epoxid-Harz oder in beidem durch. Durch Vermischen der Ausgangsmaterialien, von denen mindestens eins das desagglomerierte, verteilte Bariumsulfat enthält, z. B. von Harz und Härter, oder Vermischen der bariumsulfathaltigen Komponente mit nicht bariumsulfathaltigem Härter bzw. Harz wird gehärtetes Epoxidharz erzeugt.

Mittels des gehärteten Epoxidharzes kann ein Kompositmaterial hergestellt werden, welches das gehärtete Epoxidharz enthält. Dabei kann es sich beispielsweise um Komposite handeln, die Fasern wie Glasfasern, Carbonfasern oder Aramidfasern in der Matrix enthalten. Es kann sich auch um Lamine handeln, dabei sind Fasern oder ein Gewebe in einer Polymermatrix in individuellen Schichten zusammengefügt.

Die Herstellung der Komposite erfolgt nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Naßlaminieren, durch Infusion oder über Prepregs.

Man erzeugt beispielsweise ein Gemisch aus einer Vorstufe des Epoxid-Harzes, vorzugsweise Härter und erfindungsgemäßem desagglomeriertem Bariumsulfat, mit einer Partikelgröße  $<0,5\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $<0,1\text{ }\mu\text{m}$ . Die Menge an Bariumsulfat in diesem Gemisch beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%. Bevorzugt ist Dispergiermittel in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-% enthalten.

Man kann auch ein Gemisch erzeugen aus härterfreiem Epoxidharz und des-agglomeriertem Bariumsulfat mit einer Partikelgröße  $<0,5 \mu\text{m}$ , insbesondere  $<0,1 \mu\text{m}$ . Bevorzugte Partikelgrößen des Bariumsulfats sind weiter oben angegeben. Die Menge an Bariumsulfat in diesem Gemisch beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%. Bevorzugt ist Dispergiermittel in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-% enthalten.

Das Kompositmaterial kann als Konstruktionsmaterial, beispielsweise im Bootsbau, in Windkraftanlagen, für den Rohrbau, für Behälter, im Flugzeugbau, im Fahrzeugbau verwendet werden.

Es weist den Vorteil auf, daß die Schlagbiegefestigkeit und Bruchdehnung wünschenswerterweise erhöht ist, was besonders bei Laminaten vorteilhaft ist, da die Delaminationsgefahr verringert wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

### Beispiele

#### Beispiel 1:

Herstellung von feinteiligem Bariumsulfat als Zwischenprodukt durch Fällung in Anwesenheit von kristallisationsinhibierenden Mitteln

#### Allgemeine Versuchsvorschrift:

##### a) Handversuch:

In einem hohen 600 ml-Becherglas wurden 200 ml Additivlösung (darin waren 2,3 g Zitronensäure und 7,5 g Melpers®0030 enthalten) und 50 ml Natriumsulfatlösung einer Konzentration von 0,4 mol/l vorgelegt. Das Rühren wurde mittels eines Ultraturrax-Rührers als Dispergierhilfe mit 5.000 U/min zentrisch in der Lösung durchgeführt. Im Einsaugbereich des Ultraturrax wurde die Bariumchloridlösung (Konzentration: 0,4 mol/l) mittels Dosimat zugeführt.

##### b) Anlage (V) :

verwendet wurde eine Apparatur wie in der WO 01/92157 beschrieben, in welcher

Schub-, Scher- und Reibungskräfte auf die Reaktionsmischung einwirken; das Additiv wurde in die Vorlage der Schwefelsäurelösung hinzugegeben.

Handelsname	chemischer Charakter gemäß Hersteller	Additiv- menge [%]	pH-Wert der Suspension	BET- Wert [m <sup>2</sup> /g]	XRD- Wert d [nm]	d 50 ohne Vorbe- handlung der Suspension [µm]
Citronensäure, Merck	Citronensäure	7,5	12,43	75,2	22	0,287
Citronensäure, Merck	Citronensäure	15	7,13	73	18	0,142
HEDP, Fluka	1-Hydroxy-ethylendiphosphonsäure Tetranatriumsalz	21,6	5,9	63,4	16	0,228
Baypur CX 100/34%	Iminodibereinsteinsäure Natriumsalz in wäßriger Lösung	15	9,6	55,9	22	1,281
Dispex N40, Ciba	Neutrales Natriumsalz einer Polycar- bonsäure (Polyacrylat), Molgewicht ca. 3500 Da, niedrigstes Molgewicht der Dispex-Reihe	3	12,85	53,9	28	0,167
Citritex 85, Jungbun- zlauer Ladenburg GmbH	Na-Salz von Hydroxycarbonsäuren	15	6,6	53,6	31	0,273
HEDP	1-Hydroxy-ethylendiphosphonsäure Tetranatriumsalz	10,8	5,6	53,4	23	0,243
DTPA-P, Fluka	Diethylentriamin-pentakis- (methanphosphonsäure)-Lösung	15	6,97	52,6	17	0,169
DTPA	Diethylentriamin-pentaessigsäure	15	11,3	47,8	29	0,23
DEVIttec PAA	Polyasparaginsäure, Na-Salz, in wäßri- ger Lösung	15	5,73	47,7	18	0,296
Dispex N40	Neutrales Natriumsalz einer Polycar- bonsäure (Polyacrylat), Molgewicht ca. 3500 Da, niedrigstes Molgewicht der Dispex-Reihe	15	10,67	46,6	19	0,167
HEDTA	N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin N,N,N,-triessigsäure	3,75	8,3	46,5	38	0,317
4334 / HV, SKW	Polycarboxylat, wäßrig	15	9,9	33	21	0,147
Citronensäure	Citronensäure	1,5	6,1	32,1	33	1,588
Dispex N40	Neutrales Natriumsalz einer Polycar- bonsäure (Polyacrylat), Molgewicht: ca. 3500 Da, niedrigstes Molgewicht der Dispex-Reihe	15	10,08	32	21	0,2
DTPA-P, Fluka	Diethylentriamin-pentakis- (methanphosphonsäure)-Lösung	5	11,38	31,5	29	0,197
HEDP	1-Hydroxy-ethylendiphosphonsäure Tetranatriumsalz	15	2,99	30,3	34	0,364
4334 / HV	Polycarboxylat, wäßrig	15	6,84	30,2	23	0,152
DTPA-P	Diethylentriamin-pentakis- (methanphosphonsäure)-Lösung	15	10,47	25,5	17	0,157
Äpfelsäure, Merck	2-Hydroxy-1,4dibutansäure	15	10,47	24,2	28	1,031

Handelsname	chemischer Charakter gemäß Hersteller	Additiv- menge [%]	pH-Wert der Suspension	BET- Wert [m <sup>2</sup> /g]	XRD- Wert d [nm]	d 50 ohne Vorbe- handlung der Suspension [μm]
Polymethacrylsäure 91	Polymethacrylsäure	5	10,69	18,9	40	0,268
Sokalan PA20	Polyacrylat	15	6,31	15,7	22	0,251
Dispers 715W	Na-Polyacrylat, wäßrig	15	5,99	15,1	19	0,18
Hydropalat N	Na-Polyacrylat	15	6,03	12,5	23	0,168
VP 4334/8L	Polycarboxylat, wäßrig	15	6,38	12,5	24	0,148
Dispers 715W	Na-Polyacrylat, wäßrig	15	10,82	12,4	19	0,161

### Beispiel 2:

Herstellung von desagglomeriertem Bariumsulfat

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte, Zitronensäure als kristallisationsinhibierendes Mittel enthaltende Bariumsulfat wurde getrocknet und unter Zusatz eines Dispergiermittels in einer Perlmühle naßvermahlen. Als Dispergiermittel wurde ein Polyetherpolycarboxylat eingesetzt, das an den Polyethergruppen terminal durch Hydroxy-Gruppen substituiert war (Melpers-Typ von Firma SKW, Molgewicht ca. 20.000, Seitenkette 5800). Ein weiteres Dispergiermittel, das eingesetzt wurde, war ein Phosphorsäureester mit einer freien Hydroxygruppe.

Das zitronensäurehaltige, mit dem terminal durch Hydroxygruppen substituierten Polyetherpolycarboxylat desagglomerierte Bariumsulfat erwies sich als besonders gut brauchbar für die Anwendung in Epoxidharz. Es konnte festgestellt werden, daß das desagglomerierte Produkt (Sekundärpartikelgröße <80 nm) bei der Verarbeitung noch weiter desagglomerierte.

### Beispiel 3:

Herstellung von Bariumsulfat durch Fällung in Anwesenheit von kristallisationsinhibierenden Mitteln und polymeren Dispergiermitteln bei der Fällung

Als Ausgangsmaterialien wurden Bariumchlorid und Natriumsulfat eingesetzt.

### 3.1. Becherglasversuche:

In einem 200 ml-Messkolben wurden 7,77 g des terminal durch Hydroxygruppen substituierten Polyetherpolycarboxylats vom Melpers-Typ (Melpers®0030) der Firma SKW eingewogen und mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt. Diese Menge entsprach 50 % Melpers ( $w = 30\%$ ) bezogen auf die max. entstehende Menge  $\text{BaSO}_4$  ( $= 4,67\text{ g}$ ).

In einem 600 ml hohen Becherglas wurden 50 ml einer 0,4 m  $\text{BaCl}_2$ -Lösung vorgelegt, diese wurde mit 200 ml der Melperslösung versetzt. Mittig in das Becherglas tauchte ein Ultraturrax als Dispergierhilfe ein, der mit 5.000 U/min. betrieben wurde. Im Einsaugbereich des Ultraturrax gab man über einen Schlauch mittels Dosimaten 50 ml einer 0,4 m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, die mit Zitronensäure versetzt wurde (50 % Zitronensäure bez. auf max. entstehendes  $\text{BaSO}_4 = 2,33\text{ g pro } 50\text{ ml}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), zu. Sowohl die  $\text{BaCl}_2$ /Melpers-Lösung als auch die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /Zitronensäure-Lösung wurden vor der Fällung mittels NaOH alkalisch gemacht; der pH lag bei ca. 11 - 12.

Das erhaltene, desagglomeriert anfallende Bariumsulfat besaß eine Primärpartikelgröße von etwa 10 bis 20 nm; die Sekundärpartikelgröße lag im gleichen Bereich, so daß es als weitgehend agglomeratfrei angesehen wurde. Es konnte als Füllstoff für die Herstellung härtdar Masssen und für Epoxid-Harze eingesetzt werden.

### 3.2. Herstellung des desagglomerierten Bariumsulfats im Technikumsmaßstab

In einem 30l-Faß wurden 5l einer 0,4 m  $\text{BaCl}_2$ -Lösung vorgelegt. Dazu wurde unter Rühren 780 g des Melpers-Produkts gegeben (50 % bez. auf max. entstehendes  $\text{BaSO}_4 = 467\text{ g}$ ). Diese Lösung wurde mit 20 l entmineralisiertem Wasser versetzt. In dem Faß wurde ein Ultraturrax betrieben, in dessen Einsaugbereich über ein Edelstahlrohr mittels Schlauchpumpe 5 l einer 0,4 m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zugegeben wurde. Die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung wurde vorher mit Zitronensäure versetzt ( $233\text{ g}/5\text{ l Na}_2\text{SO}_4 = 50\%$  Zitronensäure bez. auf max. entstehendes  $\text{BaSO}_4$ ). Wie bei den Becherglasversuchen wurden auch vor dem Füllen in diesen Versuchen beide Lösungen mittels NaOH alkalisch gemacht. Die Eigenschaften bezüglich Primärpartikelgröße und Brauchbarkeit entsprachen denen des Bariumsulfats aus Beispiel 3.1. Es war ebenfalls weitgehend agglomeratfrei.



### 3.3. Herstellung des desagglomerierten Bariumsulfats mit höherdosierten Reaktantenkonzentrationen

Beispiel 3.2. wurde wiederholt. Diesesmal wurden 1-molare Lösungen eingesetzt. Das erhaltene Bariumsulfat entsprach demjenigen des Beispiels 3.2.

#### **Beispiel 4:**

Herstellung einer stabilisierten, 16 Gew.-% Bariumsulfat enthaltenden Suspension

Eine etwa 1%ige, wäßrige Suspension (kolloidale Lösung) des gemäß Beispiel 3.2 hergestellten, desagglomerierten Bariumsulfats wurde zunächst mit 0,5 N Essigsäure auf pH 6 eingestellt. Anschließend wurden 10 Gew.-% einer 0,5%igen Ammoniaklösung zugegeben, so daß der resultierende pH-Wert bei 10 lag. Daraufhin wurde die Zubereitung am Rotationsverdampfer weiter eingeeengt, bis ein Festkörpergehalt von 16 Gew.-% erreicht war. Die so erhaltene Lösung war bei Raumtemperatur über mehr als eine Woche stabil und konnte für die Herstellung härtpbarer Massen eingesetzt werden.

#### **Beispiel 5:**

Herstellung einer stabilisierten, 10 Gew.-% Bariumsulfat enthaltenden Suspension

Beispiel 4 wurde analog wiederholt, jedoch wurde nur bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-% Bariumsulfat aufkonzentriert. Die Suspension war über drei Wochen stabil.

#### **Beispiel 6:**

Herstellung von Bariumsulfat unter Vermahlung

##### 6.1. Herstellung von chemisch dispergiertem Bariumsulfat durch Fällung in Anwesenheit von kristallisationsinhibierenden Mitteln und anschließendem Vermahlen in Anwesenheit von polymeren Dispergiermitteln

Als Ausgangsmaterialien wurden Bariumchlorid und Natriumsulfat eingesetzt. Bariumchlorid-Lösung und Natriumsulfatlösung wurden in Anwesenheit von Zitronensäure als Kristallisationsinhibitor unter Fällung von Bariumsulfat zur Reaktion gebracht. Das gefällte Bariumsulfat wurde getrocknet, in Isopropanol suspendiert, als Dispergiermittel wurde ein an den Polyethergruppen terminal durch Hydroxygruppen substituiertes Polyetherpolycarboxylat (Melpers®0030) zugegeben und in einer Perlmühle desagglomeriert.

riert. Das Isopropanol wurde abgedampft. Das Bariumsulfat enthielt etwa 7,5 Gew.-% Zitronensäure und etwa 25 Gew.-% des Polyetherpolycarboxylates.

## 6.2. Herstellung unter Verwendung anderer Ausgangsverbindungen und eines anderen Kristallisationsinhibitors

Beispiel 6.1. wurde wiederholt. Anstelle von Bariumchlorid wurde Bariumhydroxidlösung eingesetzt und anstelle von Natriumsulfat wurde Schwefelsäure verwendet. Statt Zitronensäure wurden 3 Gew.-% Dispex® N40 eingesetzt (ein Natriumpolyacrylat). Melpers®0030 wurde in einer Menge von 8,5 Gew.-% eingesetzt.

### **Beispiel 7:**

Herstellung der Vormischung, die das desagglomerierte Bariumsulfat chemisch dispergiert enthält

Das gemäß Beispiel 6.2. hergestellte desagglomerierte Bariumsulfat wurde im Härter suspendiert. Dabei wurde eine Desagglomeration beobachtet.

### **Beispiel 8:**

Anwendung des erfindungsgemäßen Bariumsulfats bei der Herstellung von Epoxid-Harz

Desagglomeriertes Bariumsulfat, hergestellt wie in Beispiel 6.2. beschrieben unter Verwendung von Zitrat und dem mit Hydroxylgruppen substituiertem Polyethercarboxylat vom Melpers-Typ wurde als sprühgetrocknetes Pulver eingesetzt. Dieses Pulver erwies sich als leicht redispersierbar in den folgenden genannten Epoxidharz-Vorstufen, wobei sogar eine weitere Desagglomeration beobachtet wurde. Es wurde gemäß Beispiel 7 im Härter dispergiert.

Als Epoxidharz wurde Epilox M730® der Firma Leuna-Harze GmbH eingesetzt. Als Härter wurde Epilox M888® eingesetzt, ebenfalls von der Firma Leuna-Harze GmbH.

Das gehärtete Epoxidharz bestand bei allen Versuchen aus 100 Gewichtsteilen Epilox M730®, 24 Gewichtsteilen Epilox M880® und 31 Gewichtsteilen Füllstoff (bei Verwendung des erfindungsgemäßen Bariumsulfats inklusive Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel)

Die Dispergierung des Füllstoffes erfolgte im Harz bzw. im Härter.

Es wurden Prüfplatten zur Ermittlung der Eigenschaften hergestellt, wobei folgendermaßen vorgegangen wurde:

Sofern ein Füllstoff-Härter- oder Füllstoff-Harz-(Dispergiermittel)-Gemisch eingesetzt wurde, wurde es vorab folgendermaßen hergestellt:

1. Der Füllstoff, das Füllstoff-Härter-(Dispergiermittel)-Gemisch bzw. das Füllstoff-Harz-(Dispergiermittel)-Gemisch wurde in ein Dispergiergefäß eingewogen. Bei dem Dispergiergefäß handelt es sich um einen Vakuumdissolver mit einem mechanischen Rührer mit sehr hoher Drehzahl.
2. Das Dissolvergefäß wurde auf ca. 0,1 bar Absolutdruck evakuiert.
3. Das Harz-Härter-Gemisch bzw. das Harz wurde in ein Vorlagegefäß eingewogen und über einen Schlauch mit Schlauchklemme in den Vakuumdissolver injiziert.
4. Das Gemisch im Vakuumdissolver wurde 5 min. dispergiert.
5. Gegebenenfalls wurden dann fehlende Härter- bzw. Harzkomponenten injiziert.
6. Nach Abschalten des Dissolverantriebs wurde mindestens 2 min. Wartezeit eingelegt und dann der Dissolver belüftet.
7. Das Harz-Härter-Füllstoff-Gemisch wurde entnommen und in ein evakuiertes, geschlossenes Plattenwerkzeug zur Ausbildung einer Platte mit einer Dicke von 4 mm injiziert.
8. Aushärtung (ggf. unter Wärmezufuhr)
9. Entformung
10. Wärmebehandlung der Prüfplatte (12 h bei 80 °C). Die Proben wurden zugesägt und untersucht.

In den Versuchen wurde das Harz ohne Füllstoffzusatz als Platte Nr. 1 bezeichnet. Platte Nr. 2 war das Harz unter Zusatz von 20 % Blanc Fixe Brillant®, Fa. Solvay Barium Strontium GmbH. Brillant hat eine mittlere Partikelgröße von ca. 0,8 µm. Dieser Füllstoff wurde direkt in das Harz dispergiert. Platte Nr. 3 ist ein Harz, in welchem 20 Gew.-% von hochfeinem Bariumsulfat unmittelbar im Harz ohne Zusatz eines Dispergiermittels dispergiert wurde. Dieses Bariumsulfat hatte eine mittlere Partikelgröße von 0,15 µm.

Platte Nr. 4 enthielt das Harz mit 20 Gew.-% hochfeinem Bariumsulfat, welches chemisch dispergiert worden ist; seine Herstellung und Weiterverarbeitung zur Vormischung ist in den Beispielen 7 und 8 beschrieben. Dies bedeutet, daß das Bariumsulfat mit einer Partikelgröße im Bereich von 10 bis 30 nm (Primärpartikel) im Härter vorab dispergiert worden ist. Das Gemisch aus dispergiertem Bariumsulfat und Härter wurde dann, wie oben beschrieben, im Epoxidharz im Vakuumdissolver eingemischt.

Die Prüfplatten wurden dann folgenden Untersuchungen unterworfen:

#### **1. Zugversuch nach DIN EN ISO 527**

Die Prüfung wurde an Schulterstäben mit einem Nennquerschnitt von 10 x 4 mm<sup>2</sup> durchgeführt. Die parallele Länge betrug 60 mm.

Die Prüfung erfolgte unter den Randbedingungen nach Tabelle 1:

Tabelle 1: Prüfparameter Zugversuch

Parameter	Einheit	Wert
Umgebungstemperatur	°C	23
Relative Umgebungsluftfeuchte	%	50
Prüfgeschwindigkeit	mm / min.	1,0
Bezugslänge des Feindehnmeßgerätes	mm	50
Untere Bezugsdehnung für E-Modul-Bestimmung	%	0,05
Obere Bezugsdehnung für E-Modul-Bestimmung	%	0,25
Methode der E-Modul-Berechnung	-	Regression

Tabelle 2: Prüfergebnisse Zugversuch

Werkstoff	Platte Nr.	Zug-Elastizitätsmodul MPa	Zug-festigkeit MPa	Bruch-dehnung %
EPILOX M730/M880	1	3391	71,77	3,6
EPILOX M730/M888 + 20 % Brillant	2	3427	58,52	1,85
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) mechanisch dispergiert	3	3811	62,45	1,85
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) chemisch dispergiert	4	3133	63,58	8,62

## 2. Biegeversuch nach DIN EN ISO 178

Die Prüfung wurde an Flachstäben mit einem Nennquerschnitt von 15 x 4 mm<sup>2</sup> durchgeführt.

Die Prüfung erfolgte unter den Randbedingungen nach Tabelle 3.

Tabelle 3: Prüfparameter Biegeversuch

Parameter	Einheit	Wert
Umgebungstemperatur	°C	23
Relative Umgebungsluftfeuchte	%	50
Prüfgeschwindigkeit	mm / min.	2,0
Stützweite	mm	64

Tabelle 4: Prüfergebnisse Biegeversuch

Werkstoff	Platte Nr.	Biege- Elastizitätsmodul MPa	Biege- festigkeit MPa
EPILOX M730/M880	1	3211	144,18
EPILOX M730/M888 + 20 % Brillant	2	3463	99,03
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) mechanisch dispergiert	3	3865	105,51
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) chemisch dispergiert	4	3090	99,81

### 3. Schlagbiegeversuch nach EN ISO 179 (Charpy ungekerbt)

Der Schlagbiegeversuch wurde in den Beanspruchungsrichtungen breitseitig und schmalseitig auf einem Pendelschlagwerk bei einer Stützweite von 62 mm durchgeführt.

Tabelle 5: Ergebnisse der breitseitigen Schlagbiegeprüfung

Werkstoff	Platte Nr.	Schlagbiege- festigkeit schmalseitig kJ/m <sup>2</sup>	Schlagbiege- festigkeit breitseitig kJ/m <sup>2</sup>	Schlagbiege- festigkeit Mittelwert kJ/m <sup>2</sup>
EPILOX M730/M880	1	63,95	43,71	53,83
EPILOX M730/M888 + 20 % Brillant	2	16,53	15,27	15,90
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) mechanisch dispergiert	3	15,75	13,07	14,41
EPILOX M730/M888 mit 20 % BaSO <sub>4</sub> (1870/V71a-ZTS) chemisch dispergiert	4	60,06	67,43	63,75

Die Versuche zeigen, daß das mit nanofeinem Bariumsulfat gefüllte Harz bessere Eigenschaften aufweist als das mit dem größeren Produkt Brillant gefüllte Material. Besonders bemerkenswert ist die hohe Schlagbiegefestigkeit der Platte 4 mit nanofeinem, Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel enthaltendem Bariumsulfat vorab im Härter dispergiert worden ist. Die Schlagbiegefestigkeit dieses Materials ist sogar noch größer als die Schlagbiegefestigkeit des ungefüllten Harzes.

Somit ist das erfindungsgemäße Bariumsulfat nicht nur anwendungstechnisch von Vorteil, sondern es kann den Anwendungsprodukten hervorragende Eigenschaften verleihen.

### Beispiele zur Herstellung eines Klarlackes

#### Allgemeines:

Eingesetzt wurde das gemäß Beispiel 3 hergestellte oberflächenmodifizierte Bariumsulfat in 1 gew.-%iger Suspension bzw. als stabilisierte Lösung des Beispiels 5.

#### Beispiel 9:

Die Herstellung eines Kondensats (A)

In einem Dreihalskolben aus Glas, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Gaseinleitung und zwei Zulaufgefäßen, wurden 534,63 Gewichtsteile Ethoxypropanol und 59,37 Gewichtsteile Propylglykol vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Stickstoff und unter Rühren auf 133 °C erhitzt. Anschließend wurden der erste Zulauf, bestehend aus 380,26 Gewichtsteilen Glycidylmethacrylat und 664,27 Gewichtsteilen Methacryloxypropyltrimethoxysilan und der zweite Zulauf, bestehend aus 169,64 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 172,64 Gewichtsteilen Ethoxypropanol und 19,18 Gewichtsteilen Propylglykol gleichzeitig beginnend unter Rühren zur Vorlage langsam zudosiert. Dabei wurde der erste Zulauf während zwei Stunden und der zweite Zulauf während fünf Stunden zudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während 1,5 Stunden bei 130 °C unter Rühren nachpolymerisiert. Das resultierende Methacrylatcopolymerisat (A') wies einen Restmonomergehalt unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze auf.

102,8 Gewichtsteile des Methacrylatcopolymerisats (A') wurden mit 184,3 Gewichtsteilen Isopropanol, 171,3 Gewichtsteilen 2N Ameisensäure und 46,3 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während einer Stunde bei 70 °C gerührt und anschließend mit 95,4 Gewichtsteilen Ethoxypropanol versetzt. Anschließend wurden die niedrig siedenden Bestandteile bei einer maximalen Temperatur von 70 °C im Vakuum abdestilliert.

**Beispiele 10:**

1 bis 10.3 und Vergleichsversuch V 1

Die Herstellung der Klarlacke 10.1 bis 10.3 und V 1 sowie der Klarlackierungen 1 bis 3 und V 1

Die Klarlacke 10.1 bis 10.3 und V 1 wurden durch Vermischen der in Tabelle 1 angegebenen Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischungen hergestellt. Alle vier Klarlacke waren transparent und klar, transportfähig und lagerstabil.

Die Klarlacke 10.1 bis 10.3 und V 1 wurden auf Glastafeln aufgerakelt und während 22 Minuten bei 140 °C thermisch gehärtet. Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Heraeus verwendet.

Es wurden hochglänzende, klare Klarlackierungen 10.1 bis 10.3 und V 1 erhalten, die einen sehr guten Verlauf aufwiesen und frei von Spannungsrissen und Oberflächenstörungen wie Krater waren. Ihre Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Stahlwolle-Kratztests bestimmt.

Zur Durchführung des Stahlwolle-Kratztests wurde ein Hammer nach DIN 1041 (Gewicht ohne Stiel: 800 g; Stiellänge: 35 cm) verwendet. Die Prüftafeln wurden vor dem Test während 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

Die flache Hammerseite wurde mit einer Lage Stahlwolle bespannt und mit Tesakrepp an den hochgeschlagenen Seiten befestigt. Der Hammer wurde im rechten Winkel auf die Klarlackierungen aufgesetzt. Das Gewichtsstück des Hammers wurde ohne zu verkanteten und ohne zusätzliche Körperkraft in einer Spur über die Oberfläche der Klarlackierung geführt.

Bei jeder Prüfung wurden 10 Doppelhübe per Hand ausgeführt. Nach jeder dieser Einzelprüfungen wurde die Stahlwolle ausgetauscht.

Nach der Belastung wurden die Prüfflächen mit einem weichen Tuch von den Stahlwolleresten gereinigt. Die Prüfflächen wurden visuell unter Kunstlicht ausgewertet und wie folgt benotet:



**Note    Schädigungsbild**

1	nicht vorhanden
2	gering
3	mäßig
4	mäßig bis mittel
5	stark
6	sehr stark

Die Auswertung erfolgte unmittelbar nach dem Versuchsende. Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 1.

**Tabelle 6:** Die stoffliche Zusammensetzung und Kratzfestigkeit der Klarlacke 1 bis 3 und VI

Bestandteile	Gewichtsteile im Klarlack			
	10.1	10.2	10.3	VI
Kondensat (A) gemäß Herstellungsbeispiel 9	5	5	5	5
1 gew.-%ige wäßrige Lösung von oberflächenmodifizierten Bariumsulfat-Nanopartikeln (N) <sup>a)</sup>	0,5	0,75	0,5	—
1 gew.-%ige Lösung von Methylimidazol in Propylglykol	—	—	0,11	—
Verlaufmittel (Byk <sup>®</sup> 301 der Firma Byk Chemie)	0,6	0,6	0,6	0,6
Stahlwolle-Kratztest (Note)	2	2	1	5

- a) Bariumsulfat-Nanopartikel einer Primärteilchengröße von 20 nm, modifiziert mit einem Polymerisat mit lateralen Polyoxyethylengruppen und Carboxylatgruppen (Melpers<sup>®</sup>0030 der Firma SKW)

Die Ergebnisse untermauern die hohe Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 10.1 bis 10.3. Überraschend ist, daß die hohe Kratzfestigkeit bereits mit sehr geringen Mengen an ober-

flächenmodifizierten Bariumsulfat-Nanopartikeln (N) in der Größenordnung von 0,1 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, erzielt werden konnte.

### **Beispiel 11:**

Klarlack unter Verwendung einer stabilisierten Bariumsulfat-Suspension; und Vergleichsversuch V 2

#### **11.1: Die Herstellung der Klarlacke 11 und V2 sowie der Klarlackierungen 11 und V2**

Die Klarlacke 11 und V 2 wurden durch Vermischen der in Tabelle 2 angegebenen Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischungen hergestellt. Die beiden Klarlacke waren transparent und klar, transportfähig und lagerstabil.

Zur Herstellung der Klarlacke 11 und V 2 wurde die 1gew.-%ige Lösung der oberflächenmodifizierten Bariumsulfat-Nanopartikel (N) (vgl. Tabelle 1) im Vakuum eingeeengt, so daß eine 10gew.-%ige Lösung resultierte. Die Lösung wurde mit 0,5 N Essigsäure auf pH 6 eingestellt. Anschließend wurden 10 Gew.-% einer 0,5%-igen Ammoniaklösung zugegeben, so daß einen pH-Wert von 9 resultierte. Dadurch war die konzentrierte Lösung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehr als 4 Wochen hinweg lagerstabil. Zur Bestimmung des hydrodynamischen Volumens der oberflächenmodifizierten Bariumsulfat-Nanopartikel (N) wurde die dynamische Lichtstreuung (PCS) herangezogen. Es ergab sich ein hydrodynamischer Radius von 24 nm. Berücksichtigte man den Einfluß der Oberflächenmodifikation und der Hydrathülle, ergab sich eine Partikelgröße der eigentlichen Bariumsulfat-Nanopartikel von 20 nm.

Die Klarlacke 11 und V 2 wurden auf Glastafeln aufgerakelt und während 22 Minuten bei 140 °C thermisch gehärtet. Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Heraeus verwendet.

Es wurden hochglänzende, klare Klarlackierungen 11 und V 2 erhalten, die einen sehr guten Verlauf aufwiesen und frei von Spannungsrissen und Oberflächenstörungen wie Krater waren. Ihre Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Stahlwolle-Kratztests und der relativen elastischen Tiefenrückfederung (Fischerscope), die sehr gut mit der Waschstraßenbeständigkeit korreliert, bestimmt.

Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 2. Sie untermauern erneut, daß die Verwendung der oberflächenmodifizierten Bariumsulfat-Nanopartikel (N) selbst in geringen Mengen zu einer signifikanten Erhöhung der Kratzfestigkeit und der Waschstraßenbeständigkeit führt.

Tabelle 7 Die stoffliche Zusammensetzung und Kratzfestigkeit der Klarlacke 11 und V2

Bestandteile	Gewichtsteile im Klarlack	
	11	V2
Kondensat (A) gemäß Herstellungsbeispiel 9	3	5
10gew.-%ige wäßrige Lösung von oberflächenmodifizierten Barium- sulfat-Nanopartikeln (N) <sup>a)</sup>	0,5	--
Verlaufmittel (Byk® 301 der Firma Byk Chemie)	0,6	0,6
Stahlwolle-Kratztest (Note)	5	2
Relative elastische Tiefenrück- federung (%)	54,75	61,12